

비단열 고정층 반응기를 이용한 Coked Molecular Sieve 5A의 재생

윤진산

인하대학교 공과대학 고분자공학과
(1984년 8월 31일 접수, 1984년 11월 12일 채택)

Regeneration of Coked Molecular Sieve 5A in Nonadiabatic Fixed Bed Reactors

Jin-San Yoon

Department of Polymer Science and Technology
Inha University 160-01 Incheon Korea

(Received 31 August 1984; accepted 12 November 1984)

요 약

Coked molecular sieve 5A의 재생을 비단열계 고정층 반응기 내에서 행하였으며 Johnson의 모형으로써 simulation한 결과 그 거동은 실험치와 잘 일치하였다. 고체입자 내에 침적된 coke중 그 일부분만이 연소반응에 참여하고, 나머지는 미 연소된 상태로 배출된다. 반응속도상수도 미분반응기에서 얻어진 것과 다른 값을 나타내며, molecular sieve의 열화를 초래하지 않는 단열계에서의 급송 기체중 최고 허용산소 농도는 1.0mol%로 계산되었다.

Abstract — Regeneration of coked molecular sieve 5A was carried out in a nonadiabatic fixed bed reactor. Only part of the deposited coke in zeolite particles participated in the combustion reaction, while the remaining portion was removed in unoxidized forms. In addition, the reaction rate constant showed lower value than that obtained from a differential reactor. Johnson's model was satisfying for the prediction of the behavior of this regeneration process, and the maximum permissible oxygen feed concentration in an adiabatic system was calculated to be 1.0 mol%.

1. 서 론

Zeolite는 여러 화학공정에서의 촉매로서 사용되고 있을 뿐만 아니라[1], 이것은 용질분자 크기의 차이에 의한 선택적 분리능력을 가지고 있기 때문에 탄화수소 혼합물로부터 biodegradable한 detergent의 원료인 순도 높은 n-paraffin을 분리해내는 것과[2], 높은 octane가를 가진 gasoline을 생산하

는 것 등의 분리공정에 응용되고 있다[3].

장시간 사용된 zeolite는, 이것의 표면에 흡착 잔존하는 coke에 의하여, 촉매활성 내지는 분리능력이 떨어지므로 재생이 필요하게 되는데 주로 회석된 산소 기체에 의한 연소로써 재생된다.

Fixed bed 상태에서 석유화학 촉매 재생공정의 simulation에 관한 몇몇의 보문이 있다.

Ozawa[4]는 coked된 촉매의 재생을 낮은 온도에

서 단열조작으로 행하였으며, 한차례의 비정상 상태 온도 peak가 bed을 완전히 통과한 후에 진행되는 완전한 재생과정을 준정상상태로 가정하여, bed의 온도, 산소농도 및 coke의 농도 분포에 관한 analytical solution을 얻었다.

Olson 등[5]은 단열계에서, Schulman[6] 및 Hano 등[7]은 비단열계 재생과정의 온도 및 농도 분포를 numerical method[8]를 사용하여 얻었다.

확산과정이 반응속도를 제어하는 반응의 온도에 대한 둔감성에 착안하여, 반응온도에 무관한 반응속도 상수를 가정함으로써 van Deemter[9, 10]는 단열계 재생공정의 일차원 model에 대한 analytical solution을 얻었다. van Deemter가 도입한 가정 중 연소반응이 0 차반응이라는 비교적 불합리한 가정을, Johnson 등[11]은 산소농도 및 coke의 농도에 대하여 각각 1 차인 반응형태로 가정을 수정하여, analytical solution을 얻었다.

Yoon 등[12]은 탄소수 5-7의 탄화수소 혼합물로부터 isoparaffin을 분리하는 공정에서, 분리능력을 상실한 zeolite의 연소반응속도를 미분반응기를 이용하여 조사한 결과, 산소농도 및 coke농도에 대하여 각각 1 차 반응인 것으로 보고하였으며, 온도에 따라 거의 일정한 매우 큰 반응속도상수를 얻었다.

연소에 의한 반응온도의 제어는 초기 반응온도를 낮은 상태로 하여 반응속도를 낮추고, coke의 연소가 거의 완료되었을 때는, 재생시간 단축을 위하여 반응속도를 증가시킬 필요가 있으므로 재생관의 온도를 상승시키는 방법과 반응온도를 일정하게 유지하면서 inert 기체를 이용하여 초기 탈착가능한 탄화수소를 관외로 제거한 후 낮은 농도의 산소를 함유한 공기와 질소 혼합기체로써 연소시키고 순수한 공기 또는 산소기체로써 반응을 완결시켜 재생시간을 단축시키는 방법 등이 있으나, zeolite 입자는 그 열용량이 비교적 큰 편이므로, 전자보다는 후자의 방법을 사용하는 것이 실용적인 면에서 더 효과적이다[13].

재생관내 온도 및 습도는 회석된 산소 기체로써 연소시킬 때, 과도한 수준이 되지 않도록 제어가 필요하며, 온도의 극대점이 재생관을 한차례 통과한 후 부터는 zeolite 기공 내의 산소기체 확산은 매우 느린 과정이므로 순수한 공기를 사용하여도 급

격한 관내의 온도 상승은 없다[12].

본 연구는 zeolite의 재생과정 중 초기 연소과정에 대하여 일차원 model의 적용 가능성을 조사하였으며, 반응속도상수, 초기 coke농도 및 비단열계에서의 총괄열전달계수를 bed내의 시간에 따른 산소와 CO₂ 기체의 농도 및 온도 변화로부터 추산하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치에 대한 개략도는 Fig. 1과 같으며 재생관은 stainless steel로서 43mm ϕ (I. D.) \times 1200mmL을 사용하였다.

관의 하부에는, 연소기체의 분산을 향상시키기 위하여 직경 10mm의 stainless steel구를 30cm 길이로 충전하였으며, 관벽의 온도는 입구에서의 연소기체 온도와 동일하게 유지하였다.

연소기체의 분석은 gas chromatography로써 행

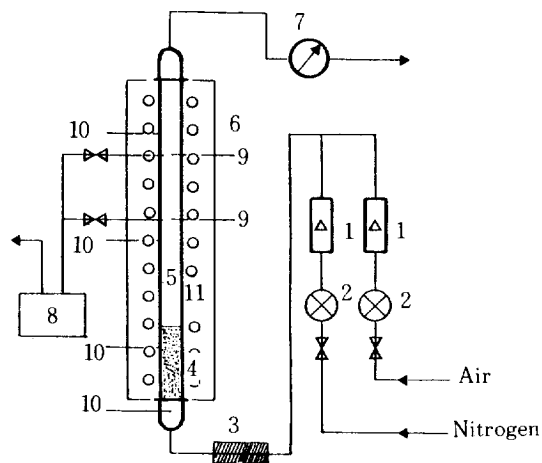


Fig. 1. Experimental apparatus.

1. flow meter
2. control valve
3. preheater
4. stainless steel bead packed bed
5. regeneration column
6. glass wool insulation
7. gas counter
8. gas chromatograph
9. thermocouple
10. thermocouple for regulation of the wall temperature
11. heating cord

하였으며 80-100 mesh Porapak Q가 충전된 $\frac{1}{8}'' \times 3$ m 관과 42-60 mesh의 molecular sieve 5A가 충전된 $\frac{1}{4}'' \times 1.5$ m 관을 직렬로 연결하여 사용하였으며 gas sample size는 2.0 ml, column 온도는 80°C로 조정하였다. Thermal conductivity detector를 사용하였고 carrier gas는 30 ml/min의 수소를 사용하였다. Zeolite는 Union Carbide사의 molecular sieve 5A를 사용하였으며, coke의 deposition은 200°C의 butene-1으로써 4일간 실시하였다. 이 결과 coked zeolite의 분리능력은 pilot plant에서 2개월간 C₃-C₇ 탄화수소를 처리한 zeolite의 것과 유사하였다 [14].

3. 기본식

본 연구에서는 비정상 상태인 zeolite 재생공정의 취급을 단순화하기 위하여 일차원 model을 사용하였으며 다음의 가정을 채택하였다.

- (1) Bed의 반경을 따라 온도 및 농도는 일정하다.
- (2) Bed 길이 방향으로의 열전도는 없다.
- (3) 기체와 고체입자의 온도는 동일하며 고체내부와 외부의 온도차는 없다.
- (4) 온도에 따라 기체와 zeolite 입자의 물리적인 성질은 변하지 않는다.
- (5) Coke는 (CH₂)_n 형태이며, 이 조성식은 재생의 진행에 따라 변하지 않고, 연소 결과 CO₂와 H₂O만 생성된다 [12].

(6) 연소반응의 속도상수는 온도에 무관하며, 반응은 산소농도 및 coke의 농도에 대하여 각각 1차이다.

이와같은 가정하에서는 재생관의 거동에 관하여 다음의 기본식이 성립한다.

산소수지

$$\frac{\varepsilon \rho_g}{M_g} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{G}{M_g} \frac{\partial y}{\partial z} = -a \cdot \frac{k P_t \rho'_s (1-\varepsilon)}{M_c} y \frac{C}{C_o} \dots (1)$$

CO₂ 수지

$$\frac{\varepsilon \rho_g}{M_g} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{G}{M_g} \frac{\partial x}{\partial z} = \frac{k P_t \rho'_s (1-\varepsilon)}{M_c} y \frac{C}{C_o} \dots (2)$$

coke 수지

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = -k P_t y \frac{C}{C_o} \dots (3)$$

열 수지

$$[(1-\varepsilon)\rho'_s C_{p_s} + \varepsilon \rho_g C_{p_g}] \frac{\partial T}{\partial \theta} + C_{p_g} G \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{-4U(T-T_w)}{d} + \rho'_s (1-\varepsilon) Q k P_t y \frac{C}{C_o} \dots (4)$$

그런데 열수지식의 첫째항의 괄호안 둘째항은 괄호안 첫째항 보다 그 크기가 작으므로 무시하고

$$\zeta = z \left(\frac{\rho'_s}{G} \frac{M_g}{M_c} k P_t \right) \dots (5)$$

$$\tau = \left(\frac{y_o}{C_o} k P_t \right) \left(\theta - z \frac{\varepsilon \rho_g}{G} \right) \dots (6)$$

$$t = (T - T_w) \frac{C_{p_g}}{Q C_o} \dots (7)$$

로 변수 변환을 하여 Johnson 등 [11]은, 온도에 따라 반응속도 상수 k가 불변이라는 가정하에

$\tau=0$ 에서 $C=C_o$ 및

$\zeta=0$ 에서 $y=y_o$ 인 초기조건과 경계조건을 이용하여 다음식을 얻었다.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{a\tau} (e^{\tau} - 1)} \dots (8)$$

$$\frac{y}{y_o} = \frac{1}{1 + e^{\tau} (e^{a\tau} - 1)} \dots (9)$$

같은 방법을 이용하여, $\zeta=0$ 에서 $x=0$ 의 경계조건으로 CO₂의 농도에 관한 식을 유도하면

$$x = \frac{y_o}{a} \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\tau} (e^{a\tau} - 1)} \right) \dots (10)$$

이 성립된다.

또한

$$M = \left(1 - \frac{C_{p_g} \varepsilon \rho_g}{C_{p_s} \rho'_s} \right) \dots (11)$$

$$N = \left(\frac{M_g C_{p_g} C_o}{M_c C_{p_s} y_o} \right) \dots (12)$$

$$P = \left(\frac{4U C_o}{d \rho'_s C_{p_s} y_o k P_t} \right) \dots (13)$$

으로 두면 (4)의 열수지 식은

$$M \frac{\partial t}{\partial \tau} + N \frac{\partial t}{\partial \zeta} = \frac{1}{1 + e^{a\tau} (e^{\tau} - 1)} \cdot \frac{1}{1 + e^{-\tau} (e^{a\tau} - 1)} - P t \dots (14)$$

로 변환된다.

여기서 $e^{\tau} \gg 1$ 및 $e^{a\tau} \gg 1$ 을 가정하고 $M \approx 1$ 로 두면

$$t = \frac{1}{aN-1} \exp \left(\frac{-P(a\zeta - \tau)}{aN-1} \right) \int_{e^{(\zeta/N - \tau)}}^{e^{(a\zeta - \tau)}} \frac{e^{\frac{P}{aN-1}}}{(W+1)^2} dW \dots (15)$$

가 성립한다.

특히 단열계에서의 bed 높이에 따른 재생기간중의 최고온도는 (15)식에 $U=0$ 을 대입한 후, τ 에 대하여 편미분한 결과를 0으로 하는 τ 에서의 t_{\max} 을 구하면

$$t_{\max} = \frac{1}{aN-1} \tanh \frac{\zeta(aN-1)}{4N} \dots\dots\dots (16)$$

인 형태가 된다.

전보 [12]에서 보고한 내용과 같이 본 연구에서 사용된 coked zeolite의 연소 반응은 산소 및 coke의 농도에 대하여 각 1 차이였으며, 반응속도상수도 온도에 따라 크게 변하지 않았으므로 이 연소반응의 거동은 상기 식들을 이용함으로써 예측할 수 있다고 기대된다.

미분반응기에서 측정된 coke의 초기농도는 연소 후 기체중의 CO_2 함량으로 부터 다음 식을 이용하여 얻었다.

$$C_o = \frac{M_c}{M_g} \frac{\pi G d^2}{4 W_g} \int_0^\infty x dt \dots\dots\dots (17)$$

4. 결과 및 고찰

400°C에서 8시간 동안 100l/h의 질소기류하에서 열탈착시킴으로써, zeolite 내의 휘발성 탄화수소를 제거한 후 산소를 2.0mol% 함유한 공기와 질소의 혼합기체로써 연소하였을 때 충전층 0.5m 높이에서 산소와 CO_2 기체의 농도 변화를 시간에 따라 측정 한 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었다.

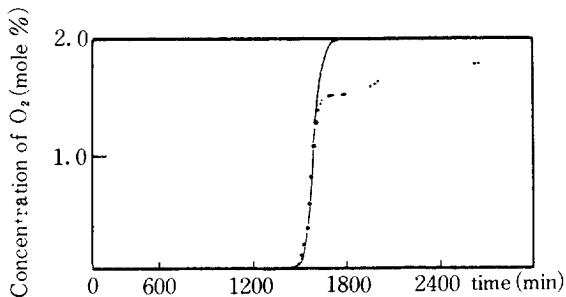


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated concentrations of oxygen in the exit gases
Bed height: 47.5 cm.

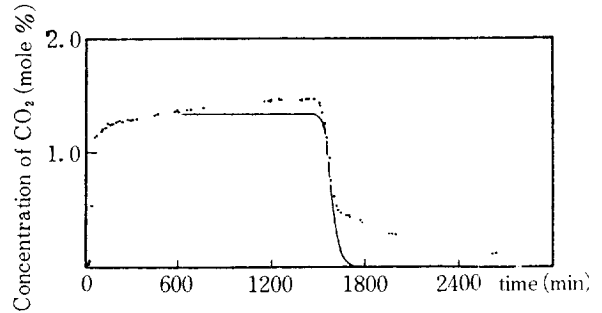


Fig. 3. Comparison of experimental and calculated concentrations of carbon dioxide in the exit gases
Bed height: 47.5 cm.

연소 반응 초기 CO_2 의 농도 곡선이 sigmoidal 한 형태를 나타내는 것은, 열탈착에 의하여 일부분이 비워진 zeolite 기공 속으로 CO_2 기체가 흡착되어 들어가기 때문에 생기는 현상으로 보아진다.

실험에 의하여 측정된 산소의 농도와 simulation으로 부터 얻어지는 값을 최대한으로 유사하게 하는 반응속도상수와 초기 coke 농도의 최적값을 Rosensbrock 방법을 사용하여 구하였다.

Fig. 3의 실측한 CO_2 농도 곡선은 반응시간에 따라 약간 양의 구배를 가진다. 이는, 연소반응이 진행됨에 따라 미반응 coke의 $\frac{H}{C}$ 의 조성비가 점점 줄어드는 것과 온도의 극대점이 지나간 bed 하부에도 여전히 느린 연소반응이 계속되어 CO_2 기체가 accumulation되기 때문인 것으로 보아진다.

CO_2 농도곡선이 급격하게 감소된 후 긴 꼬리를 가지는 것으로 부터 이 사실을 확인할 수 있다.

최적 반응속도상수 및 coke 초기 농도로써 시간에 따른 산소 및 CO_2 기체의 농도변화를 simulation한 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었다.

미분반응기에서 (17)식을 이용하여 얻은 coked zeolite 중의 coke 초기농도는 7.4%이었으나, 최적화 결과 얻어진 값은 4.5%이었다. 이는 연소에 의하여 발생한 실제 온도상승 폭이 고체 입자 내에서가 bulk gas에서 보다 더 높아 잔존하는 탄화수소가 탈착되었거나, zeolite의 미세한 기공을 창으로 하는 공간 속에 탈착되지 못하고 갇혀있던 탄화수소의 chain이 산소에 의하여 절단됨으로써 쉽게 탈착가능한 물질로 변하여 제거되었기 때문으로 생각된다.

따라서 연소 초기의 coke 중 일부분만이 연소반응에 참여하고, 나머지는 연소되지 않은 채 재생관

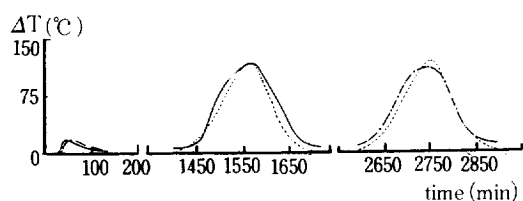


Fig. 4. Comparison of measured and calculated temperature profile

Bed height: 47.5 cm, 80.0 cm.

- Measured temperature profile (Bed height: 47.5 cm)
- Measured temperature profile (Bed height: 80.0 cm)
- Calculated temperature profile

밖으로 제거된다고 볼 수 있다. 최적 반응속도 상수의 값도 미분 반응기에서 얻어진 5.36×10^{-3} 보다 낮은 $1.53 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 으로 계산되어 잔존하는 coke의 연소는 더 느린 속도로 진행된다고 판단된다.

Fig. 4는 재생관 높이 0.5 및 0.8m 위치에서의 온도 변화를 나타내었다.

연소 초기에 나타나는 작은 온도peak는 연소 결과 생성된 물질이 흡착됨에 따라 생기는 발열현상 때문인 것으로 생각된다.

재생관의 총괄열전달계수 U 의 값에 따라 (15)식으로부터 각 bed 높이에서의 온도를 시간에 따라 계산하였으며, 적분은 Simpson의 법칙을 사용하였다. 실측한 온도 극대점과 계산 결과의 온도 극대값을 일치시키는 U 값으로부터 simulation한 온도변화곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

실측한 온도곡선이 계산으로 부터 얻어진 온도곡선 보다 더 큰 폭을 가지는 것은 (15)식을 유도하였을 때 도입한 가정으로 부터 실제현상이 어느 정도 벗어남을 의미한다.

총괄열전달계수는 재생관의 중심온도와 벽면의 온도 차이를 기준으로 한 것이며, 따라서 재생관의 직경이 커짐에 따라 더 작은 값을 갖게된다.

Bed의 높이가 0.8m일때의 온도곡선은 0.5m에서의 data로부터 결정된 각 parameter들로써 simulation한 온도곡선 보다 약 10분정도 더 빨리 나타났으며, 온도 극대값도 더 낮은 값을 보였다.

이로부터 bed내의 coke는 산소front가 도달하기 전에도 열탈착 등에 의하여 관외로 제거됨을 알 수 있다.

Zeolite의 재생 최고허용 온도는, 재생관 내의 수증기 함량에 따라, 또한 허용 분리-재생 반복회수에 따라 결정되어지며 550°C 이하로 유지한 경우, 분리-재생을 4회 반복한 결과 zeolite의 분리 능력에는 아무런 변화가 없었다(12).

공업적으로는 재생을 분리관 자체내에서 행하는 것이 보통인데, 이는 분리관을 비우고 채우는 과정이 느리며 비쌀 뿐만아니라, zeolite 입자가 도중 마모되고 흡습등에 의하여 자연열화도 수반하기 때문이다.

분리관의 길이는 짧은 반면 직경은 큰 것이 보통이므로, 연소에 의한 재생과정 중의 관 중심은 단열계와 거의 유사한 거동을 보일 것으로 추측된다.

400°C를 초기 열탈착온도로 하였을 때, 재생온도

Table 1. Summary of the reported industrial regeneration processes.

Authors	Mole fraction of oxygen in feed stream	Remarks
Hoke(13)	0.75	Regeneration at 370°C for 1 day followed by oxidation at 480°C with pure air
Schmeling(15)	0.75	Isosiv process Thermal desorption for 1 day Regeneration for 2 days
VEB Lena-Werke(16)	0.8	Parex process
May(17)	1.0	Regeneration at 400°C for 49 hours followed by oxidation with pure air

의 최고치가 550°C 이하이기 위한 입구 연소기체 중의 산소함량은 식(16)으로 부터 1.0mol % 이하인 것으로 계산된다.

Table 1은 여러 보문에 나타난 재생과정을 요약한 것이다. 이로부터 실제 공업적인 재생공정은 0.7-1.0mol %의 산소를 재생기체로서 사용하고 있음을 알 수 있다.

부기: 본 연구에 재정적인 지원을 해 준 인하대학교 산업과학기술연구소 당국에 감사한다.

NOMENCLATURE

- a : stoichiometric coefficient (1.5 gmoles of O_2 /gmole of coke)
 ϵ : void fraction of the bed (0.38)
 θ : time (sec)
 z : distance (m)
 ρ_g, ρ_s : density of gas and solid phase respectively ($0.525, 1.14 \times 10^3$ Kg/m³)
 ρ_s : $(1 - \epsilon) \rho_s'$
 M_g, M_c : molecular weight of gas and coke respectively ($29 \times 10^{-3}, 14 \times 10^{-3}$ (Kg/gmol))
 y, y_o : instantaneous, initial respectively, mole fraction of oxygen
 x : mole fraction of carbon dioxide
 C, C_o : instantaneous, initial respectively, coke concentration (Kg of coke/Kg of particle)
 k : reaction rate constant ($atm^{-1} s^{-1}$)
 P_t : total pressure (1 atm)
 G : mass flow velocity of the combustion gases (2.47×10^{-2} Kg/m²·s)
 T, T_w : instantaneous, wall respectively temperature (K)
 C_p, C_s : heat capacity, respectively of gas and solid ($1.07 \times 10^3, 1.21 \times 10^3$ J/Kg·K)
 U : overall heat transfer coefficient (J/m²·s·K)
 d : diameter of the column (4.31×10^{-2} m)
 Q : heat of reaction (4.54×10^7 J/Kg of coke)
 W_s : mass of the particles in the reactor (Kg)

REFERENCES

1. Norton, C.J. : I&EC Process Design and Development, **3**, 231 (1964).
2. Ponder, T.C. : Hydrocarbon Processing, Oct, 141 (1969).
3. Valentin, P., Hagenbach, G., Duran, J.L., Fromager, M. : Brevet d'invention, 2300607, Feb (1975).
4. Ozawa, Y. : I&EC Process Design and Development, **8**, 378 (1969).
5. Olson, K.E., Luss, D. and Amundson, N.R. : I&EC Process Design and Development, **7**(1), 96 (1968).
6. Schulman, L. : Industrial and Engineering Chemistry, **55**(12), 44 (1963).
7. Hano, T., Nakashio, F. and Kusunoki, K. : Journal of Chemical Engineering of Japan, **9**(3), 209 (1976).
8. Acrivos, A. : Industrial and Engineering Chemistry, **48**(4), 703 (1956).
9. Van Deemter, J.J. : Industrial and Engineering Chemistry, **45**(6), 1227 (1953).
10. Van Deemter, J.J. : Industrial and Engineering Chemistry, **46**(11), 2360 (1954).
11. Johnson, B.M., Froment, G.F. and Watson, C.C. : Chemical Engineering Science, **17**, 835 (1962).
12. Yoon, J.S. and Zoulalian, A. : Entropie (104), 47 (1982).
13. Hoke, R.C. : U.S. Patent, 3375204, March (1968).
14. Yoon, J.S. and Zoulalian, A. : Entropie (107-108), 82 (1982).
15. Schmeling, F. and Heneka, H. : The Oil and Gas Journal, Feb, 69 (1969).
16. VEB Leuna-werke : World Petroleum, Dec, 42 (1969).
17. May, R.L., Rhodes, H.B. and Levitt, F.W. : U.S. Patent, 3069362, Dec. (1962).